Einwirkung

von

Dipropylamin und Piperidin

auf

Dichloracetal.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Ludwig Goppelt

aus Hersbruck.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1903

Ref.: Herr Prof. Dr. Stoermer.

Meinem lieben Bruder

gewidmet.

Einleitung.

Bei der unter gewissen Bedingungen stattfindenden Einwirkung sekundärer Amine auf Chloracetal gelangt man zu den tertiären Acetalbasen.

Von diesen verhältnismässig neuen Substanzen waren vor nicht sehr langer Zeit nur das

Triacetalamin:[1]

$$N : [CH_2\,CH\,(O\,C_2\,H_5)_2]_3,$$

das aus Benzaldehyd und Acetalamin erhältliche

Benzalacetalamin:[2]

$$C_6\,H_5\,CH{:}\,N\,.\,C\,H_2\,.\,C\,H\,(O\,C_2H_5)_2$$

und das **Piperidoacetal:**[3]

$$(C_5H_{10}N)\,.\,CH_2\,.\,C\,H\,(O\,C_2H_5)_2$$

dargestellt und näher untersucht worden.

Die Zahl der zu dieser Klasse gehörigen Körper wurde vergrössert und über deren chemisches Verhalten weiterer Aufschluss gegeben durch die von Stoermer und Fr. Prall[4] ausgeführte Arbeit über die Einwirkung sekundärer aliphatischer Basen auf Monochloracetal, wobei eine ganze Reihe

1) Wohl, Ber. 21, 616.
2) E. Fischer, Ber. 26, 467.
3) R. Stoermer und Burkert, Ber. 27, 2016; 28, 1247.
4) R. Stoermer und Fr. Prall, Ber. 30, 1504.

einfacher und gemischter Acetalbasen erhalten wurden, so das

Diäthylamidoacetal

$(C_2H_5)_2\ N\ .\ C\ H_2\ .\ C\ H\ (O\ C_2H_5)_2$,

Methyläthylamidoacetal

$CH_3\ .\ (C_2\ H_5)\ N\ .\ CH_2\ .\ CH\ (O\ C_2\ H_5)_2$,

Dipropylamidoacetal

$(C_3H_7)_2 : N\ .\ C\ H_2\ .\ C\ H\ (O\ C_2H_5)_2$ etc.

Die Bildung der hier angeführten Acetalbasen geht der Hauptsache nach in folgender Weise vor sich: z. B.

$$\begin{array}{l} CH_2 - Cl \\ | \\ CH : (OC_2\ H_5)_2 \end{array} + 2\ N\ H\ (C_2\ H_5)_2 =$$

$$\begin{array}{l} CH_2 - N : (C_2\ H_5)_2 \\ | \\ CH : (OC_2\ H_5)_2 \end{array} + HN\ (C_2\ H_5)_2\ HCl.$$

Demgemäss war es zunächst naheliegend, anzunehmen, dass unter sonst vollkommen gleichen Bedingungen das Dichloracetal gegen sekundäre Amine ganz analog wie das Monochloracetal reagieren und die diesbezüglichen Diamidoverbindungen liefern würde. Es hätte also dementsprechend normalerweise aus dem Dichloracetal und dem Dipropylamin als Reaktionsprodukt das

Tetrapropyldiamidoacetal

$H\ C : [N\ (C_3H_7)_2]_2\ .\ C\ H\ .\ (O\ C_2H_5)_2$

hervorgehen und dabei folgender chemischer Prozess stattfinden sollen.

$$C\ H : Cl_2\ .\ C\ H\ (O\ C_2\ H_5)_2 + 4\ H\ N\ (C_3H_7)_2 =$$
$$C\ H : [N\ (C_3H_7)_2]_2\ .\ C\ H\ (O\ C_2\ H_5)_2 + 2\ H\ N\ (C_3H_7)_2\ H\ Cl.$$

In Wirklichkeit aber nahm die Reaktion nicht diesen Verlauf. Die Zusammensetzung des aus den genannten beiden Komponenten erhaltenen neuen Körpers war eine ganz andere und eine der vorhergegangenen theoretischen Annahme keineswegs entsprechende, denn es resultierte ein Körper von der empirischen Zusammensetzung: $C_{14}H_{30}N_2O$, während man der Theorie nach $C_{18}H_{40}N_2O_2$ hätte erwarten sollen.

Wie das Dipropylamin nicht Tetrapropyldiamidoacetal mit dem Dichloracetal lieferte, ebenso gab auch damit das Piperidin nicht das seiner Propylverbindung entsprechende Dipiperidoacetal, $C_{16}H_{32}N_2O_2$, sondern einen Körper $C_{12}H_{22}N_2O$, der in seinem chemischen Verhalten, insbesondere aber in seiner Salzbildung vollkommene Analogie mit der zuvor erhaltenen anomalen Propylbase zeigte.

Diese beiden Acetalamine reduzierten sowohl Fehling'sche als auch Silberlösung selbst beim Erwärmen nicht, zum Unterschied von den bereits anfangs erwähnten Acetalbasen, welche Fehling'sche Lösung zwar nur schwach, aber Silberlösung beim Erwärmen sehr rasch reduzieren.

Eine weitere Abweichung zeigte sich in dem Krystallisationsvermögen der behufs Identifizierung der neuen Basen dargestellten Gold- und Platinsalze. Diese wurden von mir gleich den entsprechenden Quecksilber- und Kadmiumdoppelverbindungen in einem vollkommen reinen und krystallinischen Zustand erhalten. Das gleiche gelang auch bei dem Pikrat. Dieses, sowie das Gold- und Platindoppelsalz zeichneten sich besonders durch die Grösse und regelmässige Ausbildung ihrer Krystallform aus. Bei völliger Analysenreinheit waren sie an der Luft durchaus beständig, während z. B. die Gold-, Platin-

und Quecksilberdoppelchloride des Diäthylamidoacetals nach den Angaben P r a l l 's schon nach sehr kurzer Zeit reduziert wurden und teils eine ölige, teils eine sirupartige Konsistenz besassen und dementsprechend analysenrein nicht erhalten wurden.

Die von mir dargestellten Amidoverbindungen blieben beim Erhitzen für sich oder zusammen mit Ätzkali vollkommen intakt. Sie konnten sogar bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert werden. Auch beim Erhitzen mit Salzsäure, selbst im Bombenrohr, wurden die betreffenden Basen nicht verändert, was auf grosse Beständigkeit schliessen lässt und gegen eine amidähnliche Struktur spricht.

Die Bildung der neuen Verbindungen $C_{14} H_{30} N_2 O$ und $C_{12} H_{22} N_2 O$ lässt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

A. $CH Cl_2 . CH (OC_2 H_5)_2 + 3 HN (C_3 H_7)_2 =$
$C_{14} H_{30} N_2O + HN (C_3 H_7)_2 . HCl + C_2 H_5 OH$
$+ C_2 H_5 Cl$

B. $CH Cl_2 . CH (OC_2 H_5)_2 + 3 HN C_5 H_{10} =$
$C_{12} H_{22} N_2O + HN C_5 H_{10} . HCl + C_2 H_5 OH$
$+ C_2 H_5 Cl$

Während nun nach C l a i s e n[1] dem gewöhnlichen Acetal eine Äthoxylgruppe nur sehr schwierig, nämlich mit Alkohol abspaltenden Agentien, z. B. mittels einer aus Phosphorsäureanhydrid und einem tertiären Amin (Pyridin oder Chinolin) bestehenden Mischung, zu entziehen ist unter Bildung von Vinyläther nach der Gleichung:

$$C H_3 . C H (O C_2 H_3)_2 = C H_2 : C H (O C_2 H_5) + C_2 H_5 O H$$

1) L. Claissen, Ber 31, 1019.

werden bei der Einwirkung des Dipropylamins oder Piperidins auf Dichloracetal die beiden $C_2H_5 . O$ Gruppen des letzteren vollständig abgespalten. Hierbei entsteht jedoch kein Aldehyd, und man ist somit zu der Annahme berechtigt, dass die beiden Stickstoffatome sich nicht an einem der beiden Äthankohlenstoffatome des Dichloracetals befinden, und dass sie somit nicht die beiden Chloratome ersetzt haben.

Bezüglich der Konstitution, welche den gefundenen empirischen Formeln $C_{14}H_{30}N_2O$ und $C_{12}H_{22}N_2O$ zukommen dürfte, ist zu bemerken, dass die Struktur z. B. für $C_{14}H_{30}N_2O$

$$\begin{array}{l} HC = \\ | \\ HC = O \end{array} \left[N < \begin{array}{l} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{array} \right]_2$$

schon deswegen ausgeschlossen erscheint, weil nur ein basisches Stickstoffatom vorhanden war. Es bleiben demnach von diskutierbaren Formeln noch etwa folgende übrig:

I. $$\begin{array}{l} H_2 = C - N = (C_3H_7)_2 \\ | \\ O = C - N = (C_3H_7)_2 \end{array}$$

II. $$\begin{array}{l} H - C - N = (C_3H_7)_2 \\ \| \\ H - C - O - N = (C_3H_7)_2 \end{array}$$

III. $$\begin{array}{l} H - C \!\!-\!\!- N = (C_3H_7)_2 \\ \quad | \quad \diagdown O \\ H - C \!\!-\!\!- N = (C_3H_7)_2. \end{array}$$

Gegen die Formel I, welche das Verhalten bei der Bildung der Doppelsalze und bei der Addition von Jodmethyl gut erklären würde, spricht die grosse Beständigkeit gegen starke Säuren und Alkalien.

Nach der Formel II, die die meisten Reaktionen auch gut erklärt, wären $C_{14}H_{30}N_2O$ und $C_{12}H_{22}N_2O$ Hydroxylaminderivate. Sie zeigten in ihrem indifferenten Verhalten gegen Fehling'sche Lösung völlige Analogie mit den Sauerstoffäthern des NH_2OH, welche, im Gegensatz zum Hydroxylamin selbst, alkalische Kupferlösung nicht reduzieren. Anderseits aber besitzen $C_{14}H_{30}N_2O$ und $C_{12}H_{22}N_2O$ einen bemerkenswerten Unterschied gegenüber den anderen Hydroxylaminäthern, z. B. Äthoxylamin $NH_2 . OC_2H_5$, in der bereits erwähnten grossen Beständigkeit gehen HCl, durch welche die Sauerstoffäther[1] der alkylirten Hydroxylamine in der Weise zersetzt werden, dass unter Rückbildnng von Hydroxylamin die am Sauerstoff befindliche Alkylgruppe als Halogenalkyl abgespalten wird, z. B.

$$NH_2 . OC_2H_5 + HCl = H_2N . OH + C_2H_5 . Cl$$

Hydroxylaminäther, welche, wie die Formel II, ein ungesättigtes Radikal an Sauerstoff gebunden halten, sind indessen bisher nicht bekannt. Eine Ausnahmestellung wäre immerhin nicht unmöglich, da jener Konstitution gemäss ein Vinylderivat vorliegen und auch die Additionsfähigkeit gegen Brom sich gut erklären lassen würde.

Nach der Formel III würden sich die neuen Basen vom Äthylenoxyd ableiten. Mit dieser Annahme steht jedoch das Verhalten des letzteren gegen Aminlösungen[2] u.[3] im Widerspruch, gegen die es sehr energisch reagiert. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von Äthylenoxyd auf eine

1) Behrend und Leuchs, Ann. 257, 203, 239.
2) L. Knorr und H. Matthes, Ber 31, 1069.
3) L. Knorr und W. Schmid, Ber. 31, 1072.

konzentrierte, wässerige Lösung des Methylamins unter sehr heftiger Reaktion Äthanolmethylamin; $HO.CH_2.CH_2.NH.CH_3$ und Diäthanolmethylamin:

$$HO.CH_2.CH_2.N.CH_3.CH_2.CH_2.OH.$$

Gegen die Annahme der Formel III spricht ausserdem noch der Umstand, dass auch hier die beiden Stickstoffatome in gleichmässiger Bindung enthalten sind. Dementsprechend hätte 1 Molekül der Base je 2 Moleküle CH_3J — HCl oder $AuCl_3$. HCl, resp. 2 Moleküle der Base 1 Molekül $PtCl_4$ $(HCl)_2$ addieren müssen.

Demnach müsste z. B. das Platindoppelsalz der Propylaminbase die empirische Zusammensetzung $(C_{14}H_{30}N_2O).H_2PtCl_6$ besitzen; in Wirklichkeit jedoch ergab sich aus den in grosser Anzahl ausgeführten Analysen die Formel:

$$(C_{14}H_{30}N_2O)_2H_2PtCl_6$$

Die im folgenden näher beschriebenen Versuche sollen einen weiteren Aufschluss geben über die Art der Reaktionsfähigkeit, welche das Dichloracetal gegenüber dem Dipropylamin und Piperidin besitzt.

Experimenteller Teil.

I. Über die Einwirkung von Dipropylamin auf Dichloracetal.

Dichloracetal.

$$\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ CH\,(O\,C_2\,H_5)_2 \end{array}$$

Das Dichloracetal, welches das Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit bildete, stellte ich mir in grösserer Menge nach der von Fritsch angegebenen Methode[1] durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol bei Innehaltung einer gewissen Temperatur dar.

Das aus Braunstein und Salzsäure entwickelte, mit Wasser gewaschene und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Chlorgas wurde in gewöhnlichen, käuflichen, 94—96 prozentigen Äthylalkohol eingeleitet und zwar unter beständiger Abkühlung des letzteren. Nach den Angaben von Fritsch soll eine Temperatur von 25° bis 30° C eingehalten werden, was durch einen kontinuierlichen Wasser-Zu- und Ablauf erreicht werden sollte.

1) Fritsch, Habilitationsschrift, Marburg 1893, pag. 22.

Hierbei machte ich die Beobachtung, dass eine derartige Kühlung während der Anfangsstadien der Chlorierung nicht ganz genügend war für Beibehaltung der angegebenen Temperatur. Um daher dieselbe nicht zu überschreiten, kühlte ich am Anfange der Chlorierung, solange die Entwicklung des Chlorgases und die Absorption desselben durch den Alkohol noch eine sehr energische war, stets mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Erst später, als die Absorption einen ruhigeren Verlauf genommen hatte, war es zur Vermeidung einer zu hohen Temperatur genügend, mit einem kontinuierlichen Wasserstrom zu kühlen. Gegen Ende der Operation jedoch hatte ich, da ich dieselbe im Winter vornahm, die Kühlung ganz eingestellt und zuletzt sogar noch ganz gelinde erwärmt, um die Flüssigkeit auf der vorgeschriebenen Temperatur von 25 °—30 ° C zu erhalten.

Die Chlorierung wurde so lange fortgesetzt, bis sich in der Absorptionsflüssigkeit ein schweres, schwach gelb gefärbtes Öl abgeschieden hatte, das Volumen desselben ungefähr $^2/_3$ von der gesamten Flüssigkeitsmenge betrug, letztere eine bleibende, grünlich gelbe Farbe angenommen und in der Kälte bei einem weiteren Einleiten von Chlor dasselbe nicht mehr glatt absorbiert hatte.

Das auf diese Weise erhaltene Chlorierungsprodukt wurde hierauf nach dem Vermischen mit ungefähr dem doppelten Volumen Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 3 Stunden lang auf 60 ° C erhitzt, wobei ein geringer Teil des in sehr beträchtlicher Menge absorbierten Salzsäuregases entwich. Der hierbei zurückbleibende Teil desselben wurde nach dem Erwärmen und völligen Erkalten der alkoholischen Lösung durch längeres Stehenlassen derselben über kleinen Marmorstückchen entfernt.

Nach Beendigung der dadurch hervorgerufenen Kohlensäureentwicklung wurde die Flüssigkeit von dem im Überschuss angewandten Marmor abfiltriert und das Filtrat mit ungefähr dem 4 bis 5 fachen Volumen Wasser versetzt, wodurch das Dichloracetal als ein schweres, farbloses Öl abgeschieden wurde. Dasselbe wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit einer verdünnten Kaliumkarbonatlösung und öfteres Auswaschen mit Wasser von der noch anhaftenden Salzsäure, insbesondere aber von den neben dem Dichloracetal entstandenen chlorierten Äthern befreit. Das im Scheidetrichter vom Waschwasser getrennte und hierauf über Ätzkali getrocknete Rohprodukt wurde zuletzt der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das Dichloracetal bei 178 ° bis 185 ° C überdestillierte.

Bezüglich des Aufbaues des zur Herstellung grösserer Quantitäten von Dichloracetal angewandten Apparates sei hier noch bemerkt, dass es sich infolge der stets variierenden Intensität des Chlorstromes und der damit im Zusammenhange stehenden, gleichfalls oft wechselnden Absorptionsfähigkeit des Alkohols als sehr zweckentsprechend erwiesen hatte, dass die zum Reinigen und Trocknen des Chlorgases benutzten Waschflaschen, sowie der zur Aufnahme des zu chlorierenden Alkohols bestimmte Kolben mit möglichst grossen Sicherheitsröhren versehen worden waren. Wendet man letztere überhaupt nicht an, so wird es natürlich sehr leicht vorkommen, dass die eine oder die andere Flüssigkeit zurücksteigt. Wählt man die Sicherheitsröhren zu klein, so wird mitunter aus denselben ganz plötzlich das Wasser oder die Schwefelsäure herausgeschleudert werden, da bei der Einwirkuug eines starken, kontinuierlichen Chlorstromes auf den Alkohol derselbe nach einiger Zeit vollkommen mit dem infolge

der Reaktion sich bildenden Salzsäuregase gesättigt sein wird. Dadurch entsteht zuweilen in dem Absorptionsgefässe resp. in dessen Gaseinleitungsrohr ein vom Chlorstrom momentan nicht überwindbarer und die erwähnte störende Wirkung hervorrufender Gegendruck. Derselbt lässt sich paralysieren durch häufiges, kräftiges Umschütteln der mit Chlor zu sättigenden Flüssigkeit und durch Anwendung nicht zu kleiner Sicherheitsröhren. Durch das starke Schütteln der Absorptionsflüssigkeit wurde ein grosser Teil des in Lösung zurückgehaltenen Salzsäuregases ganz plötzlich wieder frei und der vorhanden gewesene Gegendruck wieder aufgehoben.

Zu berücksichtigen ist auch noch, dass der zur Aufnahme des Alkohols bestimmte Kolben nur bis zur Hälfte, höchstens aber bis zu $^2/_3$ seines Inhalts angefüllt werde, weil im Laufe der Operation eine nicht unbedeutende Volumvermehrung der Flüssigkeit eintritt.

Behufs einer besseren Ausnützung des Chlorstromes hielt ich es für zweckmässig, denselben durch Anbringung eines T-Rohres an der mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche zu teilen und in 2 kleinere, den Alkohol enthaltende Kolben zu leiten. Dabei wurde bei der im Winter vorgenommenen und infolge des häufigen Mangels an direktem Sonnenlichte ziemlich lange währenden Chlorierung vermieden, dass bei der Einwirkung eines kräftigen Chlorstromes ein allzu grosser Teil desselben vom Alkohol nicht absorbiert wurde. Um die Intensität der beiden Chlorströme derartig regulieren zu können, dass die Absorption des Chlors in den beiden Kolben eine möglichst gleichmässige wird, empfiehlt es sich, zwischen dem T-Rohr und den beiden Gasleitungsröhren Klemmschrauben anzubringen. Noch zweckentsprechender

wäre es, eingeschliffene, durchbohrte Glashähne einzuschalten. Zur Vermeidung einer allzu starken Belästigung durch das infolge der Reaktion sich bildende und aus dem Absorptionsgefässe in grosser Menge entweichenden Salzsäure-, sowie des teilweise intakt gebliebenen überschüssigen Chlor-Gases, liess ich diese beiden Gase nicht in die Luft entweichen, sondern leitete sie in nicht zu konzentrierte Natronlauge. Um zu verhindern, dass durch das hierbei sich abscheidende Chlornatrium die Gasableitungsröhre verstopft würde, setze ich deren Ende mit einem kleineren Glastrichter in Verbindung und zwar in der Weise, dass letzterer in die Natronlauge nicht eintauchte, sondern das Niveau derselben nur sehr wenig oder fast garnicht berührte.

Bezüglich der bei der Chlorierung des Alkohols neben einander stattfindenden chemischen Vorgänge sei hier nur verwiesen auf die einschlägigen Litteraturangaben.[1]

Die zur Überzeugung von der Reinheit des dargestellten Dichloracetals vorgenommene Analyse ergab aus:

0,1847 g Substanz = 0,2848 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 37,967 %	38,9148 %.

Propylaminbase.

$C_{14} H_{30} N_2 O$

10 g Dichloracetal (= 1 Molekül) wurden mit 21,6 g Dichropylamin (= 4 Molekülen) in ein Druckrohr gebracht und im Bombenofen 48 Stunden lang auf 180 ° erhitzt. Bei Innehaltung dieser Zeit und

1) Fritsch, Habilitationsschrift, Marburg 1893, pag. 33.

Temperatur zeigte es sich, dass nach dem völligen Erkalten beim Öffnen des Rohres nicht eine Spur von Druck vorhanden war. Das zuvor farblos gewesene Gemenge von Dichloracetal und Dipropylamin hatte nach dem Erhitzen eine hellbraune Farbe angenommen. Gleichzeitig hatte sich eine grosse Menge von salzsaurem Dypropylamin in Form von grossen weissen Blättchen abgeschieden Der gesamte Rohrinhalt wurde in ungefähr das 4- bis 5 fache Volumen Äther gegossen und nach mehrmaligem Umschütteln bis zum folgenden Tage stehen gelassen, wodurch die krystallinische Ausscheidung des salzsauren Dipropylamins eine vollständigere wurde infolge seiner Unlöslichkeit in Äther.

Es wurde hierauf abfiltriert, abgesaugt und mit Äther abgewaschen, bis dieser zuletzt vollkommen farblos hindurchging. Die Menge des erhaltenen salzsauren Dipropylamins betrug durchschnittlich 7 g, also nur halbmal so viel als wie die Theorie verlangt, da nämlich der übrige, fehlende Teil in Lösung geblieben war. Hiervon konnte man sich überzeugen, indem man das Filtrat mit einer weiteren verhältnismässig grossen Menge Äther vermischte und abermals stehen liess. wodurch nach einiger Zeit wiederum eine krystallinische Ausscheidung von salzsaurem Dipropylamin hervorgerufen wurde. Aus dem erhaltenen Filtrat wurde zunächst durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Äther abdestilliert. Nach seiner völligen Entfernung wurde das Erhitzen auf dem Ölbade fortgesetzt zwecks Trennung des Reaktionsproduktes von der Hauptmenge des unverändert gebliebenen Dipropylamins und Dichloracetals. Die zwischen 110 ^{0} und 185 ^{0} C überdestillierenden Anteile konnten sogleich wieder zu einer neuen Synthese direkt verwendet werden

Als bei 185 ° nichts oder nur sehr wenig mehr überging, wurde die Destillation unterbrochen und der braungefärbte, ölige Rückstand einigemal mit kaltem Wasser ausgeschüttelt, um das darin gelöst gebliebene salzsaure Dipropylamin auszuwaschen. Das so erhaltene, von Dipropylamin und Dichloracetal zum grössten Teil befreite Rohprodukt wurde unter gleichzeitiger äusserer Kühlung mit einer aus Eis und Kochsalz bestehenden Kältemischung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Dadurch wurde die Base $C_{14} H_{30} N_2 O$ als schwefelsaures Salz in Lösung gebracht, während das, trotz der vorhergegangenen Destillation bis zu 185 ° C noch beigemengte, Dichloracetal ungelöst blieb. Letzteres wurde vollständig entfernt durch mehrmaliges Ausäthern der zuvor noch filtrierten Aminsulfatlösung. Dieselbe wurde hierauf mit konzentrierter Natronlauge versetzt, um die Aminbase wieder frei zu machen. Letztere wurde auf diese Weise als ein hellbraunes, zum grössten Teil auf der Oberfläche der Natronlauge sich ansammelndes, zum Teil auch in der letzteren suspendiert bleibendes Öl abgeschieden und dann in Äther aufgenommen. Die dadurch erhaltene ätherische Lösung des Amins wurde im Scheidetrichter getrennt und über Ätzkali getrocknet. Hierauf wurde sie nach längerem Stehen von letzterem abfiltriert, auf dem Wasserbade vom Äther befreit und zum Schluss der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Bei einem Druck von 20 mm und einer Temperatur von 150 ° bis 151 ° C ging die Hauptmenge der Base $C_{14} N_{30} N_2 O$ über.

Um das Amin $C_{14} H_{30} N_2 O$ in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, wurde das genaue bei 150 ° bis 151 ° C und einem Druck von 20 mm ge-

wonnene Destillationsprodukt in seine entsprechenden Salze, teilweise in das Pikrat, teilweise in das Chlorplatinat, übergeführt. Aus den mehrmals aus alkoholischer Lösung umkrystallisierten Salzen konnte die denselben zu Grunde liegende Base analysenrein dargestellt werden, indem erstere in möglichst wenig Wasser gelöst und hierauf mit einer konzentrierten, wässerigen Natriumhydroxydlösung versetzt wurden. Die dadurch ausgeschiedene Aminbase wurde dann nach der bereits angegebenen Methode, welche bei der Aminsulfatlösung in Anwendung kam, weiter verarbeitet.

Das nunmehr erhaltene Amin siedete ganz konstant bei 150 ° bis 151 ° C bei einem Druck von 20 mm und stellte, frisch destilliert, ein vollkommen farbloses Öl dar, welches sich erst dann etwas gelb färbte, wenn es sich mit der atmosphärischen Luft zu lange in Berührung befunden hatte. Bei gewöhnlichem Luftdruck erhitzt, destillierte die Hauptmenge bei 260 ° bis 265 ° C über. In Wasser war die erhaltene Verbinduug unlöslich, leicht löslich in verdünnten Säuren und mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform in jedem Verhältnis mischbar. Der ihr eigentümliche unangenehme Geruch erinnerte etwas an den des Coniins. Alle Versuche, sie durch wiederholtes Fraktionieren oder durch Herstellung verschiedener Lösungen und Abkühlen oder Verdunsten der letzteren in einen festen Aggregatzustand überzuführen, gaben nur negative Resultate.

Sehr charakteristisch war das Verhalten der Base gegen die Halogene, mit denen sie sehr leicht Substitutions- oder Additionsprodukte lieferte. So wurde z. B. in einer verdünnten salzsauren oder bromwasserstoffsauren Lösung durch Bromwasser sofort ein intensiv rot gefärbter Niederschlag hervorgerufen. Dieser war in kaltem Wasser ganz un-

löslich, in heissem aber, unter gleichzeitigem Schmelzen, zwar löslich, aber nur unter völliger Zersetzung. Aus der so erhaltenen wässerigen Lösung, die vollkommen farblos war, konnte die ursprüngliche Bromverbindung nicht mehr regeneriert werden. In Alkohol, Chloroform, Benzol löste sie sich sehr leicht, etwas schwerer in Äther. Aus einer in der Kälte dargestellten alkoholischen Lösung, welche der freiwilligen Verdunstung überlassen worden war, krystallisierte sie in kleinen Nadeln von citronengelber Farbe aus.

Analog dem Brom wirkte auch das Chlor ein, doch trat bei letzterem die Reaktion nicht so momentan ein. Erst bei längerem Einleiten von Chlorgas in eine abgekühlte wässerige, halogenwasserstoffsaure Lösung des Amins entstand, wenn auch in geringerer Menge, ebenfalls ein Niederschlag, der die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigte wie das analoge Bromprodukt, sich von diesem aber äusserlich durch seine rein weisse Farbe unterschied.

Die Elementaranalyse des nach den bereits angegebenen Methoden in vollkommen analysenreinem Zustande erhaltenen Präparats ergab folgende, zu der empirischen Formel $C_{14} H_{30} N_2 O$ führende Resultate:

I. 0,1114 g Substanz, welche aus dem Chlorplatinat abgeschieden worden waren, lieferten bei einer Temperatur von 14° und einem Barometerstand von 751 mm 13,0 ccm feuchten N = 11,48 % N.

II. 0,1766 g Substanz, die aus dem Pikrat gewonnen worden waren, ergaben 0,450 g $C O_2$ = 69,41 g C und 0,1895 g $H_2 O$ = 11,92 % H

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,42 %	69,41 %
H = 12,35 „	11,92 „
N = 11,57 „	11,48 „

Bezüglich der hier angegebenen Prozentzahlen sei noch erwähnt, dass letztere erst erhalten wurden, als die Reinigungsmethode der Base bekannt war, während zuvor zahlreiche Analysen konstant einen zu hohen N- und einen zu niedrigen C-Gehalt lieferten, so dass sich keine Formel daraus aufstellen liess Die gefundenen Prozentzahlen des vollkommen reinen Präparats wurden vollauf bestätigt bei der Untersuchung der entsprechenden Doppelsalze. Bevor aus letzteren die Propylbase regeneriert war, zeigten sie einen Durchschnittsgehalt von:

13,996 % N
68,062 „ C
12,325 „ H.

Verhalten der Propylaminbase $C_{14}H_{30}N_2O$ **gegen verdünnte Salzsäure.**

5,0 g der Verbindung $C_{14}H_{30}N_2O$ wurden in verdünnter Salzsäure gelöst unter gleichzeitiger äusserer Abkühlung, um durch die infolge der Reaktion auftretende Wärmeentwicklung eine eventuelle Überhitzung zunächst zu vermeiden. Die so erhaltene klare, gelbbraun gefärbte Lösung wurde noch mit einem geringen Überschuss von Säure versetzt und dann auf dem Sandbade unter Benützung eines Rückflusskühlers vorerst 2, später 4, zuletzt 8 Stunden lang bis zum Sieden erhitzt. Nachdem hierbei keine sichtbare Reaktion eingetreten war, wurde das Erwärmen eingestellt, die Flüssigkeit in eine Krystallisierschale gegeben und auf dem Wasserbade eingedampft. Als aus der so konzentrierten Lösung weder nach vorgenommener Abkühlung, noch nach längerem Stehenlassen eine

krystallinische oder amorphe Ausscheidung stattgefunden hatte, wurde die Lösung in einer mit einem Kühler versehenen Kölbchen im Ölbade einer weiteren Konzentration unterworfen. Hierbei wurde so lange erwärmt, bis kein Wasser und keine Salzsäure mehr überdestillirte, und in dem Kölbchen ein hellbraun gefärbter Rückstand von sirupartiger, beim Erkalten extraktförmiger Konsistenz hinterblieben war. Bei der auf diese Weise vorgenommenen Konzentration wurde ein Kühler nur deswegen in Anwendung gebracht, damit man sich überzeugen konnte, ob sich nicht etwa bei der vorhergegangenen Einwirkung der Salzsäure irgend eine mit den Wasserdämpfen oder für sich flüchtige Verbindung gebildet haben könnte. Dies war jedoch nicht der Fall, denn das erhaltene klare, farblose Destillat bestand nur aus Wasser und der im Überschuss vorhanden gewesenen Salzsäure.

Da bei den salzsauren Salzen mancher Acetalbasen — z. B. auch bei den des Amidoacetals [1] — durch den geringsten Überschuss von Säure, Bräunung und Zersetzung herbeigeführt wird, so hatte ich den erhaltenen extraktförmigen Rückstand erst über konzentrierter Schwefelsäure, später über Ätzkali getrocknet. Doch auch hierbei wurde das salzsaure Salz krystallisiert nicht erhalten, ebenso wenig wie beim Verdünnen seiner alkoholischen Lösung mit Äther oder bei Einwirkung von trockener, gasförmiger Salzsäure auf die mittels wasserfreien Äthers dargestellte Lösung der Base $C_{14} H_{30} N_2 O$.

Der so getrocknete Rückstand wurde hierauf um nachzuweisen, ob sich vielleicht schwer flüchtige Zersetzungsprodukte gebildet haben könnten, mit

1) Wohl und W. Marckwald, Ber. 22, 568.

Äther einige Zeit lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Als der Äther abfiltriert und hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen worden war, hinterliess derselbe gar keine nicht flüchtige Bestandteile. Ätherlösliche Spaltungsstücke waren also nicht entstanden. Nunmehr löste ich das Salz in Wasser wieder auf und fällte mit Ätzkali die Base wieder aus. Dieselbe wurde in Äther aufgenommen und blieb beim Verdampfen des letzteren wieder als eine gelbbraun gefärbte, ölige Flüssigkeit zurück, welche noch ganz denselben Siedepunkt besass wie die ursprünglich angewandte Substanz. Auch die chemischen Eigenschaften, sowie die prozentische Zusammensetzung waren unverändert geblieben.

Die vorgenommenen Analysen ergeben Folgendes:

I. 0,2010 g Substanz jener ursprünglichen, nur durch fraktionierte Destillation gereinigten Propylbase lieferten bei einer Temperatur von 16° und einem Barometerstand von 752 mm 24 ccm feuchten N = 13,77 % N.

II. 0,1012 g Substanz der mit verdünnter Salzsäure behandelten und aus der dadurch erhaltenen Lösung wieder ausgeschiedenen Aminbase gaben bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 747 mm 12 ccm feuchten N = 13,33 % N.

Also gefunden:

Vor Behandlung mit H Cl	Nach Behandlung mit H Cl.
N = 13,77 %	13,33 %

Verhalten der Propylaminbase gegen konzentrierte Salzsäure.

Als ich in ganz analoger Weise die Verbindung $C_{14} H_{30} N_2 O$ statt mit verdünnter, mit konzentrierter

Salzsäure behandelte, wurde auch hierbei die Base unverändert wieder zurückgewonnen, ebenso auch, als ich die konzentrierte Salzsäure auf das Amin 8 Stunden lang in einem Schiessrohre, erst bei einer Temperatur von 100° C, später sogar von 150° C, einwirken liess. Nach dem völligen Erkalten des Bombenrohres war beim Öffnen desselben weder ein Gasdruck vorhanden, noch zeigte der Inhalt irgend welche reduzierende Eigenschaften. Sowohl Fehling'sche als auch Silber-Lösung blieben vollkommen intakt.

Trotz wiederholter Destillationen wurde aus der salzsauren Lösung stets ein gelb gefärbtes Öl und nicht, wie ich es wünschte, ein vollkommen farbloses Produkt erhalten. Letzteres erreichte ich jedoch, als ich die verdünnte, so wenig als möglich überschüssige Säure enthaltende, Lösung ungefähr ½ bis 1 Stunde lang mit Tierkohle am Rückflusskühler erhitzte, abfiltrierte und das Filtrat nochmals mit neuer Tierkohle behandelte. Aus der so erhaltenen farblosen, wässerigen Lösung wurde bei der weiteren Verarbeitung das Amin als ein völlig farbloses Öl gewonnen.

Verhalten der Propylaminbase gegen wässrige KOH-Lösung.

Die Base $C_{14}H_{30}N_2O$ wurde mit der 10fachen Gewichtsmenge einer 10prozentigen wässerigen KOH-Lösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf dem Sandbade erst 4, später 6 Stunden lang erhitzt. Das heftige Stossen der Flüssigkeit liess sich abschwächen durch Hinzufügen kleiner Tonstückchen. Als nach ununterbrochenem, 6stündigem

Erhitzen weder eine ganze oder teilweise Lösung, noch sonst irgend eine sichtbare Veränderung der Base wahrzunehmen war, wurde das Erwärmen eingestellt und der gesamte Kolbeninhalt nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter gebracht und daselbst ausgeäthert. Die erhaltene ätherische Lösung wurde in der gleichen Weise weiter verarbeitet, wie vorher beim Untersuchen des Verhaltens der Base gegen Salzsäure. Auch hier wurde zum Schluss ein Destillat erhalten, welches in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie in seiner Zusammensetzung keinerlei Abweichungen zeigte von dem ursprünglichen, nur durch Destillation gereinigten, Körper $C_{14} H_{30} N_2 O$. Die zum Beweis hierfür ausgeführte Analyse lieferte folgendes, mit den früheren Ergebnissen übereinstimmendes Resultat:

I. 0,1309 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 21° und einem Barometerstand von 746 mm 16,5 ccm feuchten N = 14,08 % N.

II. Vor der Behandlung mit KOH oder HCl wurde z. B folgendes, mit noch mehreren anderen zur Kontrolle ausgeführten Analysen vollkommen übereinstimmendes, Ergebnis gefunden: 0,2450 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° und 755 mm Barometerstand 29,8 ccm feuchten N = 14,086 % N.

Vor Behandlung mit HOH gefunden:	Nach Behandlung mit KOH gefunden:
N = 14,08 %	14,08 %

Auch durch alkoholisches Kali wurde die Base weder in ihrem Siedepunkt, noch in ihrem Verhalten gegen Reagentien irgendwie verändert.

Golddoppelsalz der Base.

$C_{14} H_{30} N_2 O, H Au Cl_4$.

Zur Darstellung dieses Golddoppelsalzes, sowie der noch folgenden Metallverbindungen verwandte ich nur vollkommen analysenreines Material. Um auch die geringsten Mengen irgendwelcher Verunreinigungen resp. Beimengungen zu entfernen, löste ich die nur durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigte und dabei stets gelb gefärbt gebliebene Base in möglichst wenig verdünnter Salzsäure auf und entfärbte die Lösung mit Tierkohle durch Erhitzen auf dem Sandbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen. Nach ungefähr $^1/_2$ bis 1stündigem Kochen wurde ein vollständig farbloses Filtrat erhalten. Zu demselben fügte ich eine 10prozentige, wässerige Lösung der Goldchlorwasserstoffsäure unter Anwendung eines geringen Überschusses der letzteren hinzu. Sofort wurde dadurch das Golddoppelsalz: $(C_{14} H_{30} N_2 O) H Cl . Au Cl_3$ in Form eines intensiv gelb gefärbten, mikrokrystallinischen Pulvers abgeschieden. Nachdem sich letzteres nach ganz kurzer Zeit klar abgesetzt hatte und durch einen weiteren Zusatz einiger Tropfen Goldchloridlösung keine abermalige Füllung mehr hervorgerufen worden war, wurde der Niederschlag in ein kleines Nutschfilter gebracht, mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, abgesaugt, hernach auf eine Tonplatte gegeben und zuletzt im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Golddoppelsalz wurde, um es sicher in einen analysenreinen Zustand überzuführen, noch zweimal aus heissem Alkohol unkrystallisiert. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich sofort die Krystalle in Form grosser, hellgelbgefärbter, bei 159° C schmelzender Nadeln aus.

Sämtliche Analysenresultate dieses goldchlorwasserstoffsauren Salzes stimmten überein mit der empirischen Formel:

$(C_{14}H_{30}N_2O)HCl.AuCl_3$.

Analysen:

I. 0,1146 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen am Gebläse 0,0387 g reines Gold = 33,77 % Au.

II. 0,2667 g Substanz ergaben 0,2604 g Ag Cl = 24,15 % Cl.

III. 0,1507 g Substanz lieferten 0,1630 g CO_2 = 29,49 % C und 0,0777 g H_2O = 5,73 % H
— bei einer weiteren Analyse wurden 5,38 % H gefunden —

IV. Aus 0,1518 g Substanz wurden bei einer Temperatur von 22° und einem Barometerstand von 748 mm 6,5 ccm feuchten N = 4,77 % N erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 33,85 %	33,77 %
Cl = 24,39 „	24,15 „
C = 28,86 „	29,49 „
H = 5,33 „	5,38 „
N = 4,81 „	4,77 „

Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{30}N_2O)_2H_2PtCl_6$.

Dieses Platindoppelsalz wurde erhalten durch Zusatz einer 10prozentigen Platinchloridlösung zu der schwach salzsauren und zuvor entfärbten Lösung des Amins $C_{14}H_{30}N_2O$.

Sofort entstand ein orangerot gefärbter, mikrokrystallinischer Niederschlag, dessen Bildung durch längeres Reiben mit einem Glasstabe an der Wandung des Gefässes begünstigt wurde. Er

wurde nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser, Absaugen und Trocknen in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen einige Zeit lang mit absolutem Alkohol erhitzt. Hierbei löste sich aber nicht, wie bei dem Chloraurat, die ganze Substanzmenge im Alkohol auf, trotzdem ich sie nach dem Abfiltrieren der erhaltenen Lösung zu wiederholten Malen mit neuen Quantitäten absoluten Alkohols behandelte. Doch hatte sich der grosse Teil jenes Niederschlages beim Erwärmen leicht gelöst nnd krystallisierte aus dem erkalteten Filtrat schon nach kurzer Zeit in orangeroten Nadeln aus. Letztere schmelzen bei 143°—144° C und besitzen, gemäss der ausgeführten Analysen, die Zusammensetzung:

$$(C_{14}\,H_{30}\,N_2\,O)_2\,H_2\,Pt\,Cl_6$$

Analysen:

I. 0,10 g Substanz ergaben bei der Fällung des Platins mittels metallischen Magnesiums 0,0218 g = 21,80 % Pt und das hiervon erhaltene Filtrat 0,0960 g Ag Cl = 23,81 % Cl.

II. 0,2218 g Substanz lieferten 0,304 g CO_2 = 37,38 % C und 0,1398 g H_2O = 7,00 % H.

III. 0,1182 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° und einem Barometerstand von 757 mm 6,6 ccm feuchten N = 6,54 % N.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,81 %	21,80 %
Cl = 23,82 „	23,81 „
C = 37,58 „	37,38 „
H = 6,93 „	7,00 „
N = 6,26 „	6,54 „

Bei der im Vorhergehenden beschriebenen Darstellung des Platindoppelsalzes

$(C_{14}H_{30}N_2O)_2H_2PtCl_6$ liess ich die beiden Komponenten, die Platinchlorid- und die Amin-Lösung nicht in einem willkürlichen Gewichtsverhältnisse auf einander einwirken, sondern in bestimmten, molekularen Mengen, um gleichzeitig neben der Gewinnung des betreffenden Doppelsalzes auch auf experimentellem Wege einen Beweis dafür zu liefern, dass in dem Amin $C_{14}H_{30}N_2O$ nicht den beiden, sondern nur einem Atome Stickstoff die die Amido-Gruppen charakterisirende Eigenschaft der Additionsfähigkeit zukommt. Wären beide N-Atome von $C_{14}H_{30}N_2O$ imstande gewesen, Säure-Moleküle unter gleichzeitigem Übergang aus der 3- in die 5-Wertigkeit zu addieren und hierauf sich mit Metallsalzen zu verbinden, so hätten zur Abscheidung von 0,84 g Platinchlorwasserstoffsäure als Aminchlorplatinat 0,5 g der Base $C_{14}H_{30}N_2O$ genügen müssen. Dieser Berechnung gemäss versetzte ich zunächst 8,4 g einer 10prozentigen, wässerigen Platinchloridlösung mit 5,0 g einer ebenfalls 10prozentigen Lösung von $C_{14}H_{30}N_2O$ in verdünnter Salzsäure. Um eine möglichst quantitative Reaktion zu erzielen, filtrierte ich den schon gleich beim Vermischen der beiden Lösungen entstandenen krystallinischen Niederschlag nicht sofort, sondern erst nach längerem Stehen, am darauffolgenden Tage, ab.

In dem hiervon erhaltenen Filtrat hätte, wenn beide N-Atome basisch gewesen wären, durch einen weiteren Zusatz von $C_{14}H_{30}N_2O$ keine Abscheidung einer Platindoppelverbindung mehr stattfinden dürfen. Dies war jedoch nicht der Fall, denn durch Hinzufügung von weiteren 5,0 g jener 10prozentigen Aminlösung entstand abermals ein ganz beträchtlicher Niederschlag.

Nebenprodukte von

$(C_{14} H_{30} N_2 O)_2 H_2 Pt Cl_6$.

Die bei der Darstellung von $(C_{14} H_{30} N_2 O)_2 H_2 Pt Cl_6$ nebenher in geringerer Menge entstandene zweite, ebenfalls orangerot gefärbte Platindoppelverbindung unterschied sich von jener in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften ausser der bereits erwähnten Unlöslichkeit in Alkohol durch ihr Verhalten beim Erhitzen. Während die erstere bei 143° bis 144° C schmolz, wurde letztere bei 198° C unter Schwarzfärbung zersetzt, ohne vorher geschmolzen zu sein. In heissem Wasser lösten sich beide Salze auf, wenn auch nicht gerade leicht. In ihrer prozentischen Zusammensetzung unterschied sich die in Alkohol unlösliche Platindoppelverbindung von der löslichen hauptsächlich durch ihren sehr viel von der letzteren abweichenden Gehalt an Cl und Pt, während merkwürdiger Weise der N-Gehalt derartige Differenzen nicht aufwies.

Analysen:

I. 0,1070 g Substanz lieferten bei einer Temperatur von 12° und einem Barometerstand von 746 mm 5,76 ccm feuchten N = 6,259 % N.

II. Aus 0,1280 g Substanz wurden durch Einwirkung von metallischem Magnesium 0,0398 g Pt = 31,093 % Pt und 0,170 g Ag Cl = 32,856 % Cl erhalten.

Gefunden in dem	
a) in Alkohol unlöslichen	b) in Alkohol löslichen
Platindoppelsalz:	
N = 6,25 %	6,54 %
Pt = 31,09 „	21,80 „
Cl = 32,85 „	23,81 „

Die gleiche Anomalie in ihrer Zusammensetzung zeigte auch die im Folgenden näher beschriebene Verbindung.

Platindoppelsalz eines aus $C_{14}H_{30}N_2O$ erhaltenen Chlormetylats.

4,0 g der Base $C_{14}H_{30}N_2O$ wurden zunächst mit 4,7 g und erst nachträglich mit einem Überschuss von noch 5,3 g Jodmethyl in einem Becherglase unter Umrühren mit einem Glasstabe vermischt, wobei sich das Gemenge etwas erwärmte und eine dickflüssige, zuletzt eine extraktähnliche Konsistenz annahm. Die hierbei angewandten Mengenverhältnisse waren nicht beliebig gewählt, sondern berechnet aus dem Stickstoffgehalt der Base $C_{14}C_{30}N_2O$ und dem molekularen Verhältnis, in dem sich das Jodmethyl an ein additionsfähiges N-Atom anzulagern vermag.

Die Konsistenz des erhaltenen Reaktionsgemisches änderte sich nicht, weder beim Abkühlen mit einem aus Eis und Kochsalz bestehenden Gemenge, noch nach einem mehrtägigen Stehen im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure. Auch ein weiterer Überschuss von Jodmethyl erzeugte keinerlei Veränderung der extraktförmigen Masse. Dieselbe wurde hierauf mit nicht zu viel, ungefähr dem 4 fachen Volumen, Wasser versetzt, worin sie sich leicht auflöste. Zu der so erhaltenen Lösung wurde nach vorhergegangener Filtration frisch gefälltes Chlorsilber hinzugefügt, um das gelöste Jodmethylat in das entsprechende Chlormethylat überzuführen. Damit die Umsetzung möglichst quantitativ erfolgte, wurde ein ziemlich bedeutender Überschuss von Chlorsilber in Anwendung gebracht

und zwar so viel, als der gesamten angewandten Menge von Jodmethyl, im ganzen 10 g, entsprachen.

Die Lösung der umzuwandelnden quaternären Ammoniumbase wurde unter häufigem Umschütteln längere Zeit mit dem Ag Cl auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und am anderen Tage abfiltriert. In dem so erhaltenen Filtrat rief k o n z e n t r i e r t e Ätzkalilösung wohl eine öhlige Ausscheidung hervor. In einem Scheidetrichter getrennt, zeigte sich diese in starker Kalilauge unlöslich, dagegen in Wasser leicht löslich. Auch beim Auschütteln mit Äther wurden an denselben keine löslichen Bestandteile abgegeben, wie sich beim Verdunsten desselben herausstellte. Dieses charakteristische Verhalten gegen KOH und Äther war zugleich ein Beweis dafür, dass in der vorerwähnten Lösung um eine quaternäre Ammonium-Verbindung, aber nicht mehr das ursprüngliche oder etwa ein neu entstandenes tertiäres Amin vorhanden war, denn ein solches wäre aus seinen wässerigen Salzlösungen durch Ätzalkalien abgeschieden worden und in Äther löslich gewesen.

Durch Zusatz überschüssiger Platinchloridlösung zu der erhaltenen Chlormethylatlösung wurde ein Platindoppelsalz gewonnen, welches sich teilweise schon sofort, in grösserer Menge aber erst nach der auf dem Wasserbade vorhergegangenen Konzentration in Form eines rotgefärbten, krystallinischen Pulvers abschied. Dasselbe zeigte ein analoges Verhalten wie das im vorhergehenden Abschnitt erwähnte Platinsalz. Gleich diesem war es in Alkohol unlöslich und wurde beim Erhitzen bis auf 198 ^{0} C ebenfalls unter Schwärzung ohne ein zuvor eintretendes Schmelzen zersetzt.

Welche Konstitution dieses, sowie das im vorhergehenden Teile näher beschriebene Platindoppel-

salz besitzt, wurde vorläufig noch nicht ermittelt; doch möge hier schon einstweilen darauf hin verwiesen sein, dass der gefundene Stickstoffgehalt des einen Salzes wohl vollkommen zu der empirischen Formel: $(C_{14} N_{30} N_2 O)_2 H_2 Pt Cl_6$ passte. Ebenso stimmte auch der Stickstoffgehalt des Platinsalzes zu der von $(C_{14} H_{30} N_2 O)_2 H_2 Pt Gl_6$ sich ableitenden Formel: $(C_{14} H_{30} N_2 O . CH_3)_2 Pt Cl_6$.

In beiden Fällen aber war, was man eigentlich nicht erwartet hatte, der gefundene Chlor- und Platin-Gehalt von dem nach obigen Formeln berechneten Prozentgehalt ein total verschiedener.

Analysen:

I. 0,1804 g Substanz gaben nach der Behandlung mit Magnesium 0,0580 g Pt = 32,150% Pt und 0,260 g A g Cl = 35,694 % Cl.

II. 0,1778 g Substanz lieferten bei einer Temperatur von 130 ° und einem Barometerstand von 750 mm 4,5 ccm feuchten N = 2,951 % N.

Gefunden in dem aus $C_{14} H_{30} N_2 O . CH_3 Cl$ erhaltenen Platindoppelsalz:	Berechnet für das Platindoppelsalz $(C_{14} H_{30} N_2 O . CH_3)_2 Pt Cl_6$, das normalerweise hätte entstehen sollen:
N = 2,951 %	3,036 %
Cl = 35,654 „	23,101 „
Pt = 32,150 „	21,041 „

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{14} H_{30} N_2 O, HCl, Hg Cl_2$.

Zu einer verdünnten salzsauren Lösung von $C_{14} H_{30} N_2 O$ wurde eine kalt gesättigte, wässerige Quecksilberchloridlösung im Überschuss hinzugefügt, wodurch sofort eine verhältnismässig grosse Menge

eines amorphen, weissen Niederschlags entstand. Derselbe ging aber bei Anwendung einer konzentrierten Aminsalzlösung leicht in eine gelblich gefärbte, etwas zusammenklebende Masse über. Nachdem er durch Auswaschen mit Wasser von dem noch anhaftenden Quecksilberchlorid befreit und durch Absaugen einigermassen getrocknet worden war, wurde er in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst. Aus der filtrierten Lösung krystallisierte das Quecksilberdoppelsalz

$$(C_{14}\,H_{30}\,N_2\,O)\,H\,Cl\,.\,Hg\,Cl_2$$

in Form von farblosen, bei 113 ° C schmelzenden Krystallen aus. Die Ausbeute am letzteren konnte erheblich gesteigert werden durch Hinzufügung einer geringen Menge Wassers zu der konzentrierten, alkoholischen Lösung. Die Zusammensetzung der erhaltenen Quecksilberdoppelverbindung entsprach der Formel:

$$(C_{14}\,H_{30}\,N_2\,O)\,H\,Cl\,.\,Hg\,Cl_2.$$

Analysen:

I. 0,4122 g Substanz lieferten 0,1728 g Hg S = 36,14% Hg und 0,3208 g Ag Cl = 19,25% Cl.

II. 0,1536 g Substanz gaben, nach der von Messinger angegebenen Methode analysiert: 0,1710 g CO_2 = 30,36 % C.

III. Aus 0,1165 g resultierten: 0,0607 g H_2O = 5,78 % H.

IV. Aus 0,1623 g Substanz wurden bei einer Temperatur von 17 ° und einem Barometerstand von 747 mm 7,8 ccm feuchten N = 5,48 N erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 36,43 %	36,14 %
Cl = 19,39 „	19,25 „
C = 30,60 „	30,36 „
H = 5,64 „	5,78 „
N = 5,10 „	5,48 „

Bezüglich der Ausführung der Hg- und Cl-Bestimmung sei hier noch erwähnt, dass diese mit ein und derselben Substanzmenge vorgenommen wurde und zwar in folgender Weise: Das Quecksilberdoppelsalz wurde zunächst in wenig Alkohol gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, dass die Lösung noch vollkommen klar blieb. In dieselbe wurde bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr ½ Stunde lang ein mässiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, das dadurch ausgefällte Hg S auf ein bei 100 ° C getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, zunächst sorgfältig mit Wasser, hierauf mit gewöhnlichem, dann mit absolutem Alkohol, zuletzt mit frisch rektifiziertem Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, bei 100 ° C getrocknet und zur Wägung gebracht. Aus dem wässerigen Filtrat, welches gesondert von dem alkoholischen und schwefelkohlenstoffhaltigen aufgefangen wurde, musste vor allem der darin gelöste Schwefelwasserstoff durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt werden. Als die Anwesenheit desselben durch den Geruch nicht mehr zu konstatieren war, wurde etwas verdünnte Salpetersäure hinzugefügt, noch einige Zeit erwärmt, bis zum anderen Tag stehen gelassen und von dem in ganz geringer Menge abgeschiedenen Schwefel abfiltriert. In dem hiervon erhaltenen Filtrat wurde das Chlor mittels Silbernitrat als A g Cl bestimmt.

Jod-Cadmiumdoppelsalz.

$C_{14} H_{30} N_2 O, HJ, CdJ_2$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Zusatz einer im Überschuss angewandten wässerigen Kadmiumjodidlösung zu der in verdünnter Jodwasserstoffsäure gelösten Base $C_{14} H_{30} N_2 O$. Der dadurch sofort entstandene weisse, amorphe, ausgewaschene

und abgesaugte Niederschlag wurde in warmem, mit einer geringen Menge Wasser versetzten Alkohol gelöst. Beim Erkalten wurden daraus farblose, bei 165° C schmelzende Krystalle von der empirischen Zusammensetzung (C_{14} H_{30} N_2 O) H J Cd J_2 gewonnen.

Analysen:

I. 0,2004 g Substanz gaben 0,0389 g Cd J = 15,09 % Cd und

II. 0,3404 g Substanz = 0,3240 g Ag J = 51,438 % J.

III. 0,125 g Substanz lieferten bei einer Temperatur von 11° und einem Barometerstand von 740 mm = 4,75 ccm feuchten N = 4,38 % N.

IV. 0,1850 g Substanz ergaben 0,1591 g C O_2 = 23,45 % C und 0,0652 g H_2 O = 3,91 % H.

Berechnet;	Gefunden:
Cd = 15,22 %	15,09 %
J = 51,77 „	51,43 „
N = 3,80 „	4,38 „
C = 22,82 „	23,45 „
H = 4,21 „	3,91 „

Zur Bestimmung des Cd und J benützte ich nicht, wie beim Quecksilberdoppelsalz, ein und dieselbe, sondern zwei verschiedene Substanzmengen. Dieselben wurden nach der bei der Quecksilberverbindung angegebenen Methode in Alkohol und Wasser gelöst. In der einen Lösung wurde das Cd bei einer Temperatur von ungefähr 50° C mit Schwefelwasserstoffwasser als Cd S ausgefällt und nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff bei 115° C getrocknet und gewogen.

Die andere Lösung des Cadmiumdoppelsalzes wurde zunächst mit überschüssigem salpetersaurem Silber bei gewöhnlicher Temperatur versetzt, nach darauf folgendem Zusatz von verdünnter Salpetersäure einige Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt

und das ausgeschiedene Jodsilber nach der allgemein üblichen Methode in wägbare Form übergeführt.

Pikrat.

$C_{14} H_{30} N_2 O, C_6 H_2 (NO_2)_3 OH.$

1,0 g der Base $C_{14} H_{30} N_2 O$ wurde mit ungefähr 10 ccm einer kalt gesättigten, wässerigen Pikrinsäurelösung unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe auf dem Wasserbade erwärmt und zwar so lange, bis das anfangs auf der Oberfläche der Pikrinsäurelösung zum grössten Teil schwimmende Öl infolge der allmählich eingetretenen Reaktion, erkenntlich an der in der Flüssigkeit vor sich gehenden Schlierenbildung, spezifisch schwerer geworden war und sich seiner ganzen Menge nach am Boden des Gefässes angesammelt hatte. Nach Eintritt dieser Erscheinung wurde das Erwärmen eingestellt, dagegen das Umrühren noch so lange fortgesetzt, bis dadurch nach dem Erkalten der ursprünglich ölig gewesene Teil in eine amorphe, zerreibbare Masse übergeführt war. Letztere wurde von der im Überschuss angewandten Pikrinsäurelösung abfiltriert, mit etwas Wasser nachgewaschen und abgesaugt. Um das so gewonnene Rohprodukt rein und krystallisiert zu erhalten, wurde es zunächst in kaltem Alkohol gelöst und zu dem Filtrat hiervon in ganz geringen Portionen etwas Wasser hinzugefügt, bis dasselbe eine zwar bleibende, aber nur schwache Trübung hervorgerufen hatte. Nachdem letztere durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol wieder zum Verschwinden gebracht war, wurde die nun vollkommen klare Lösung ruhig stehen gelassen, worauf sich aus derselben nach einiger Zeit das Pikrat des Amins in verhältnismässig grossen Nadeln von citronengelber Farbe ausschied.

Diese wurden zur Erzielung einer völligen Analysenreinheit nach der eben angegebenen Weise noch einigemal umkrystallisiert und zuletzt über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Die hier angegebene Darstellungsmethode modifizierte ich später dahin, dass ich nicht direkt die freie Pikrinsäure auf die ebenfalls freie, in Wasser unlösliche Aminbase einwirken liess, sondern zuvor einen jeden dieser beiden Körper in ein in Wasser leichtlösliches Salz überführte. Zu diesem Zweck wurde die Base $C_{14} H_{30} N_2 O$ in verdünnter Salzsäure unter Vermeidung eines Überschusses gelöst und hierauf zu einer wässerigen, Natriumpikrat enthaltenden Lösung hinzugefügt. Die durch Vermischen jener beiden Lösungen entstandene Ausscheidung fand so nicht etwa erst in Form einer mehr oder weniger zusammenklebenden Masse oder gar eines dickflüssigen Öles statt, sondern stellte gleich vom Moment ihrer Entstehung an ein amorphes gelbes Pulver dar. Dieses wurde dann ebenfalls aus Alkohol, unter Berücksichtigung der wie früher vorgenommenen Verdünnung der alkoholischen Lösung, umkrystallisiert. Die erhaltenen, eine hellgelbe Farbe besitzenden Krystalle schmolzen bei 86°—87° C. Die gefundenen Analysenresultate zeigten vollkommene Übereinstimmung mit der Formel:

$$(C_{14} H_{30} N_2 O)\, C_6 H_2 (N O_2)_3 O H.$$

Analysen:

I. Aus 0,130 g Substanz wurden 0,2438 g $C O_2$ = 51,15 % C und 0,0815 g $H_2 O$ = 6,965 % H erhalten.

II. 0,1026 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 26° und einem Barometerstand von 752 mm 13,5 ccm feuchten N = 14,44 % N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 50,95 %	51,14 %
H = 7,01 „	6,96 „
N = 14,86 „	**14,44 „**

II. Über die Einwirkung von Piperidin auf Dichloracetal.

Piperidinbase.

$C_5 H_{10} N (C_2 H_2 O) N C_5 H_{10}$.

18,18 g Piperidin (= 4 Moleküle) und 10,0 g Dichloracetal (= 2 Moleküle) wurden zusammen in einem Schiessrohr eingeschlossen und 48 Stunden lang auf 180° C erhitzt. Sowohl das Dichloracetal als auch das Piperidin wurden vor ihrer Verwendung nochmals einer genauen fraktionierten Destillation unterworfen. Vom Dichloracetal wurde nur die bei 178°—185° C erhaltene Fraktion und vom Piperidin, welches zuvor noch über Natrium getrocknet worden war, nur der bei 106° C überdestillierende Teil zu der auszuführenden Synthese benützt. Wie nach der Einwirkung des Dipropylamins auf Dichloracetal, so war auch hier nach dem Erkalten der Röhre beim Öffnen derselben gar kein Druck vorhanden. Ebenso war auch der ursprünglich wasserhelle Inhalt dunkelbraun gefärbt und nahezu vollkommen erstarrt infolge der in grosser Menge stattgefundenen krystallinischen Ausscheidung von salzsaurem Piperidin Um dieses zu lösen, wurde zunächst etwas Wasser zu dem gesamten Rohrinhalt hinzugegeben, hierauf verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion unter gleichzeitiger äusserer Abkühlung mit einer Kältemischung. Dadurch wurde auch das durch die Reaktion entstandene tertiäre Amin $(C H)_2 O (N : C_5 H_{10})_2$ in Lösung gebracht, während das beim Erhitzen im Schiessrohr intakt gebliebene Dichloracetal sich nicht löste und durch Ausschütteln mit Äther leicht entfernt werden konnte. Die wässerige, überschüssige, salz-

säurehaltige Lösung des Gemenges von tertiärem und sekundärem Amin wurde zur Trennung von der Hauptmenge des letzteren, aus einem Scheidetrichter allmählich zu einer kaltgesättigten, wässerigen Natriumnitritlösung hinzugegeben und das ausgeschiedene Nitrosamin durch Äther entfernt.

Die restierende saure Lösung des tertiären Amins:

$(C H)_2 O (N : C_5 H_{10})_2 H Cl$ wurde mit konzentrierter Natronlauge versetzt, um dadurch die freie Base abzuscheiden. Letztere wurde ausgeäthert und die erhaltene ätherische Lösung über kohlensaurem Kali getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Äthers hinterbliebene gelbbraun gefärbte Öl wurde zuletzt im Vakuum destilliert. Die bei einem Druck von 20 mm und einer Temperatur von 180^0—190^0 C erhaltene Fraktion, welche zunächst ein dickflüssiges, gelbes Öl darstellte, wurde mit einer aus ein Teil Kochsalz und 3 Teilen Eis bestehenden Kältemischung bis auf — 20^0 abgekühlt, wodurch sie nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde mit wenig Äther, in dem sie nicht unbedeutend löslich ist, angerührt, abfiltriert und mit einer möglichst kleinen Quantität desselben unter gleichzeitigem Absaugen ausgewaschen, auf eine Tonplatte gebracht und im Exsikkator durch Evakuieren desselben rasch getrocknet. Das so erhaltene weisse, krystallinische Pulver lösste sich ausser in Äther, auch in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther. Sein Schmelzpunkt lag bei 35^0 C. Gegen Fehling'sche und Silbernitratlösung erwies es sich ebenso indifferent, wie die im I. Teile dieser Arbeit behandelte, vollkommen analoge tertiäre Aminbase $C_{14} H_{30} N_2 O$. Auch nach der im Bombenrohr stattgefundenen 10stündigen Einwirkung konzentrierter Salzsäure bei einer

Temperatur von 150° C zeigte es den genannten Lösungen gegenüber nicht die geringste reduzierende Wirkung, ebenso auch keinen Gasdruck beim Öffnen der Röhre.

Bezüglich der Darstellungsmethode der Piperidinbase sei hier noch darauf hingewiesen, dass die erhaltenen Ausbeuten relativ sehr gering und anfangs stets ölig waren, so lange die zu ihrer Bildung nötige Temperatur und Zeitdauer noch nicht genau bekannt waren.

Gemäss der gefundenen Resultate der ausgeführten Elementaranalyse konnte für die erhaltene Verbindung die Formel: $(CH)_2 O (N : C_5 H_{10})_2$ aufgestellt werden, deren Bildung sich folgendermassen erklären lässt:

I. $(CH)_2 (O C_2 H_5)_2 Cl_2 + 3 H . N : (C_5 H_{10} =$
$(CH)_2 O (N C_5 H_{10})_2 + C_2 H_5 Cl + C_2 H_5 OH$
$+ H Cl.$

II $H . N (C_5 H_{10}) HCl$,

und deren Struktur offenbar der Propylaminbase entspricht:

Analysen:

I. 0,1780 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 21° und einem Barometerstand von 746 mm 20,8 ccm feuchten N = 13,05 % N.

II. 0,1470 g Substanz lieferten, nach der Messinger'schen Methode bestimmt, 0,3730 g CO_2 = 69,20 % C.

III. 0,2068 g Substanz lieferten 0,1965 g $H_2 O$ = 10,56 % H.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,33 %	13,05 %
C = 68,57 „	69,20 „
H = 10,47 „	10,55 „

Golddoppelsalz der Piperidinbase.

$(C_{12}\ H_{22}\ N_2\ O)\ HCl\ .\ Au\ Cl_3$.

Dieses Chloraurat fiel beim Vermischen einer Goldchloridlösung mit einer salzsauren Lösung der Piperidoverbindung $(CH)_2\ O\ (N : C_5\ H_{10})_2$ als ein gelb gefärbter Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, abgesaugt und nach dem Trocknen in absolutem, warmen Alkohol gelöst. Die daraus schon nach sehr kurzer Zeit erhaltenen Krystalle schmolzen bei 165 ° C. Die Analysen ergaben die Formel:

$(C\ H)_2\ O\ (N : C_5\ H_{10})_2\ H\ Cl\ .\ Au\ Cl_3$.

Analysen:

Aus 0,3170 g Substanz wurden durch Magnesium 0,1138 g Au = 35,89 % Au und 0,3266 g Ag Cl = 25,48 % Cl erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 35,82 %	35,89 %
Cl = 25,82 „	25,48 „

Platindoppelsalz der Piperidinbase.

$(C_{12}\ H_{22}\ N_2\ O)_2\ H_2\ Pt\ Cl_6$.

Analog dem Golddoppelsalz wurde diese Verbindung aus einer salzsauren Lösung der Base $(CH)_2\ O\ (N : C_5\ H_{10})_2$ auf Zusatz einer Platinchloridlösung erhalten und zwar als orangerote, bei 181 ° bis 185 ° C sich zersetzende Krystalle von der Zusammensetzung:

$[(CH)_2\ O\ (N : C_5\ H_{10})_2]_2\ _2\ Pt\ Cl_6$,

wie sich aus der folgenden Analyse ergab:

0,1510 g Substanz lieferten, mit Magnesium behandelt, 0,035 g Pt = 23,31 % Pt und 0,1566 g AgCl = 25,65% Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,49 %	23,31 %
Cl = 25,66 „	25,65 „

Jodmethylat der Piperidinbase.

$(C_{12} H_{22} N_2 O) CH_3 J$.

Diese quaternäre Piperidobase wurde durch Hinzufügung von Jodmethyl zu einer nicht zu konzentrierten ätherischen Lösung der Piperidinbase als ein rein weisser Niederschlag ausgefällt. Derselbe wurde abfiltriert und in heissem Alkohol gelöst. Die daraus gewonnene mikrokrystallinische Verbindung schmolz bei 190 ° bis 192 ° C. Der Jodgehalt derselben war mit der Formel:

$(CH)_2 O (N : C_5 H_{10})_2 CH_3 J$

vollkommen übereinstimmend.

Analyse:

0,3320 g Substanz lieferten 0,2212 g AgJ = 36,01% J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,08 %	36,01 %

Platindoppelsalz des Chlormethylats der Piperidinbase.

$[(C_{12} H_{22} N_2 O) CH_3 Cl]_2 Pt Cl_4$.

Zur Darstellung dieses Platindoppelsalzes wurde zunächst Jodmethylat der Piperidinbase in Wasser gelöst und durch Digestion mit frisch gefälltem Chlorsilber in das entsprechende Chlormethylat übergeführt und aus der abfiltrierten Lösung des letzteren

durch Platinchlorid das Chlorplatinat als ein hellrotes, mikrokrystallinisches, in Alkohol unlösliches Pulver abgeschieden, dessen Schmelzpunkt bei 208 ° bis 209 ° C lag, und dessen Zusammensetzung, den gefundenen Analysenresultaten gemäss der empirischen Formel:

$$[(CH)_2\,O\,(N:C_5H_{10})_2\,(CH_3)]_2\,Pt\,Cl_6$$

entsprechend war.

Analyse:

Aus 0,1460 g Substanz resultierten durch Fällung mittels metallischen Magnesiums 0,0332 g Pt = 22,74 % Pt und 0,1458 g Ag Cl = 24,70 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 22,68 %	22,74 %
Cl = 24,84 „	24,70 „

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Meinen verehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. A. Michaelis und Dr. R. Stoermer sage ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.